

ШМЕЛЕВ ИЛЬЯ ГЕННАДЬЕВИЧ

РАЗРАБОТКА НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОГО КАТАЛИЗАТОРА ПАРОФАЗНОЙ  
ДЕГИДРАТАЦИИ 1-ФЕНИЛЭТАНОЛА (МЕТИЛФЕНИЛКАРБИНОЛА).

02.00.15-катализ

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Казань - 2003 г.

Работа выполнена в Казанском государственном  
технологическом университете  
кафедра Технологии синтетического каучука

Научный руководитель: доктор технических наук, профессор  
Ламберов Александр Адольфович

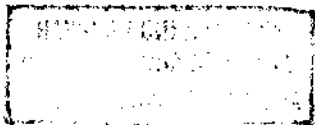
Официальные оппоненты: доктор технических наук, профессор  
Петухов Александр Александрович  
доктор технических наук, профессор  
Харлампиди Харлампий Эвклидович

Ведущая организация: ГУЛ «Всероссийский научно-исследовательский институт  
углеводородного сырья»

Защита диссертации состоится «25» января 2003 года в 14.00  
часов на заседании диссертационного совета К 212.080.05 в Казанском  
государственном технологическом университете по адресу:  
420029 • Казань ул. Своб. Труда 12, 20414

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке КГТУ.

Автореферат разослан «22.» /аггяе^с^^ 2003 г.



Ученый секретарь диссертационного совета  
кандидат химических наук

 В.М. Захаров

## **ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ**

**Актуальность проблемы.** Стирол - важнейший мономер химии полимерных материалов, используется для получения полистирола, термоэластопластов, синтетического каучука, различных лакокрасочных композиций.

Одним из промышленных способов синтеза стирола является каталитическая дегидратация метилфенилкарбинола (МФК). Промышленная реализация процесса осуществлена на ОАО «Нижекамскнефтехим» в составе производства оксида пропилена и проводится в присутствии катализатора - активного оксида алюминия (АОА).

Существенным недостатком технологии является повышенное энергопотребление, обусловленное высокой (280-310 °С) температурой реакции и значительным расходом водяного пара на разбавление сырьевого потока (мольное соотношение МФК :  $H_2O$  = 1 : 10). Энергетические затраты определяют около 30 % себестоимости стирола, поэтому одним из путей ее снижения является использование современных, более эффективных катализаторов дегидратации, способствующих уменьшению температуры процесса и увеличению межрегенерационного цикла работы.

Поэтому в настоящее время актуальны поиск и разработка новых высокоактивных катализаторов дегидратации МФК в стирол.

Работа выполнялась в соответствии с программами: «Химия и химическая технология РТ» (1995-1996 г.г.); «Приоритетные направления фундаментальных исследований Госкомвуза РФ» по направлению - «Общая и техническая химия», проблема - «Развитие фундаментальных основ катализа и селективных (гетерогенных, гомогенных и ферментативных) катализаторов и каталитических систем» (1996 г.); «Фундаментальные исследования высшей школы в области естественных и гуманитарных наук. Университеты России» по направлению «Химия», раздел - «Изучение фундаментальных основ катализа и создание высокоэффективных и селективных гетерогенных, гомогенных и ферментативных катализаторов и каталитических систем», проект № 990078 - «Разработка научных основ направленного синтеза носителей катализаторов гетерогенного катализа».

**Целью работы** являлась разработка эффективного катализатора парофазной дегидратации МФК в стирол, позволяющего проводить процесс при более низких температурах.

### **Научная новизна.**

1. Впервые установлено, что скорость образования стирола в реакции дегидратации МФК определяется концентрацией Льюисовских кислотных центров (теплота адсорбции монооксида углерода  $Q_{co} = 33-35$  кДж/моль) и содержанием сильных основных центров ( $PA = 900-910$  кДж/моль). Определено оптимальное соотношение между льюисовскими кислотными и основными центрами  $> 2.5$ , при котором активность катализатора максимальна (выход стирола ~ 80 %, конверсия МФК ~ 98 %, селективность ~ 98 %).
2. Установлено, что все факторы (обработка растворами солей металлов, органических и минеральных кислот, введение цеолитов, вне зависимости от способа модифицирования катализатора), ведущие к увеличению концентрации Льюисовских кислотных центров (ЛЦ) с  $Q_{co} = 33-35$

кДж/моль и снижению концентрации основных центров (ОЦ) с  $R^B = 900 - 910$  кДж/моль способствуют увеличению скорости образования стирола.

3. Выявлено, что на конверсию МФК и выход стирола влияет величина объема пор в области диаметров от 100 до 250 А, доля которого должна составлять не менее 70 % от общего порометрического объема, оптимальный диаметр пор эффективного катализатора дегидратации МФК равен 150-160 А.
4. Предложен метод модифицирования АОА введением в его состав цеолита (морденит в Н-форме), позволяющий в 2 раза уменьшить концентрацию сильных основных центров.

**Практическая значимость.** Разработан катализатор дегидратации МФК (НКЮ-700), позволяющий снизить среднюю температуру реакции с 280 до 240 °С, при сохранении 98 — 100 % селективности по стирулу. Разработаны технические условия, временный регламент на опытно-промышленную партию катализатора. На ООО «Новокуйбышевский завод катализаторов» наработана опытно-промышленная партия катализатора в количестве 11т.

**Достоверность** полученных результатов подтверждается использованием комплекса современных физико-химических методов исследования: пламенной фотометрии, ИК-спектроскопии, рентгенофазового анализа, адсорбционных и химических методов анализа.

**Апробация работы.** Результаты работы докладывались и обсуждались на научных конференциях различного уровня: IV Российская конференция с участием стран СНГ «Научные основы приготовления и технологии катализаторов Стерлитамак 2000»; III Российская конференция с участием стран СНГ «Проблемы дезактивации катализаторов» Стерлитамак 2000; «Кристаллогенезис и минералогия» С.-Петербург 2001; XV International Conference on Chemical Reactors. Helsinki, Finland 2001; III Всероссийской конференции молодых ученых. Саратов 2001; Russian - Dutch Workshop "Catalysis for sustainable development" Novosibirsk 2002; VI Российская конференция «Механизмы каталитических реакций» Москва 2002; Региональный научно-практический семинар РФФИ «Пути коммерциализации фундаментальных исследований в области химии для отечественной промышленности» Казань 2002.

По теме диссертации опубликовано 18 научных работ, из которых 6 статей в центральных академических журналах.

**Объем и структура работы.** Диссертация состоит из введения, шести глав, выводов и изложена на 115 стр., включающих 30 таблиц, 28 рисунков и список литературы из 144 наименований.

Автор выражает глубокую благодарность к.х.н. Егоровой Светлане Робертовне за консультации, оказанные при выполнении работы и обсуждении результатов.

#### **Общий подход**

Активность и селективность катализаторов на основе АОА определяются его фазовым составом, кислотно-основными характеристиками и параметрами пористой структуры.

Кисотно-основной механизм реакции дегидратации спиртов в присутствии АОА обуславливает необходимость формирования на его поверхности строго определенного спектра кислотности, как по природе, концентрации, так и по распределению активных центров.

Доступность кислотно-основных центров для реагирующих молекул и плотность их распределения в значительной степени зависят от текстурных

характеристик оксида алюминия - заданных величин удельной поверхности, порометрического объема, диаметра пор и распределения пор по размерам.

Диффузионный характер реакции дегидратации МФК, лимитирующийся процессами массопереноса в его пористой системе - скоростями подвода реагентов и отвода продуктов реакции, также требует оптимизации ее параметров.

Свойства АОА формируются на стадиях синтеза, а также путем модифицирования оксида. К известным способам модифицирования оксида алюминия относят кислотную, термическую, гидротермальную обработки, а также введение в его состав различных добавок - текстурных и химических промоторов. В зависимости от способа воздействия на АОА или от природы модифицирующего агента возможно формирование различных по свойствам катализаторов дегидратации.

В работе были изучены текстурные и кислотно-основные характеристики различных исходных и модифицированных образцов АОА в сопоставлении с их каталитической активностью в реакции дегидратации МФК в стирол.

## 1. Исследование свойств катализаторов дегидратации

### 1.1 Текстурные свойства

Текстурные характеристики изучали методом низкотемпературной ( $T=77\text{K}$ ) адсорбции азота. Полученные результаты представлены в табл. 1.

Таблица 1. Текстурные характеристики оксидов алюминия.

Образец	SEЗТ, см <sup>2</sup> /г	V <sub>n</sub> , см <sup>3</sup> /г	D <sub>ср</sub> А	Объем пор в области диаметров, А								Максимум распределения объема при диаметре пор, А		
				20-50		50-100		100-250		20- 50А	50- 100А	100- 250А		
				см <sup>3</sup> /г	%	см <sup>3</sup> /г	%	см <sup>3</sup> /г	%					
Д2	236	0.706	120	0,028	4	0,494	70	0,184	26	-	94	-		
Д3	216	0.683	125	0,014	2	0,430	63	0,253	37	-	95	-		
Д1о	162	0.695	171	0,007	1	0,076	11	0,611	88	-	-	140		
Э20	292	0.407	56	0,102	25	0,285	70	0,020	5	42	56	-		
Э80	323	0.690	85	0,021	3	0,276	40	0,393	57	42	87	-		
НС1	173	0.696	160	0,021	3	0,132	19	0,543	78	-	73	175		
Н1	197	0.768	155	0,031	4	0,123	16	0,614	80	-	96	141		
Д1	215	0.679	121	0,027	4	0,448	66	0,204	30	-	93	-		
Н1го	178	0.660	149	0,013	2	0,119	18	0,528	80	-	86	160		
Н1го	159	0.740	187	0,015	2	0,096	13	0,651	88	-	98	174		
Н4	244	0.700	115	0,070	10	0,154	22	0,476	68	42	-	173		
Э50м	256	0.877	159	0,018	2	0,158	18	0,701	80	-	-	152		

Катализаторы серии Э синтезировали методом электрохимического осаждения в анодной камере электролизера при 20°C (Э20), 80°C (Э80) и 50°C с последующей пропитки моноэтиленгликолем (Э50м); НС - получены на ОАО «Нижегородские сорбенты» по технологии термодиспергирования тригидоксида алюминия; Д - на ОАО «Азот» (г. Днепродзержинск) по нитратно-алюминатной технологии переосаждения; Н - на ООО «Новокуйбышевский завод катализаторов» (Н1 -

Результаты каталитических испытаний образцов АОА представлены в табл. 2. Таблица 2. Каталитическая активность АОА в реакции дегидратации МФК в стирол ( $T=220^{\circ}\text{C}$ ,  $v_{\text{масс}}=4 \text{ ч}^{-1}$ ).

Образец	Состав катализата, % масс.				Конверсия МФК, %	Селективность по стиролу, %	$W_{\text{ст}}$ , мкмоль/г·ч
	Стирол	АцФ*	МФК	$\Sigma \text{C}_{9+}$			
сырье	4,63	14,25	77,86	2,01	-	-	-
ДЗ	53,03	14,97	28,91	1,75	63,31	98,8	9,78
Э20	57,68	15,73	24,29	1,53	68,80	99,1	10,71
Э80	42,96	15,33	38,21	1,96	50,92	96,7	7,75
НС1	53,84	15,31	28,01	1,67	64,02	98,9	9,94
Н1	58,62	15,60	23,30	1,32	69,57	98,6	10,90
Н4	43,36	14,50	38,64	2,17	50,37	98,7	7,67
Э50м	58,64	15,59	23,30	1,35	70,04	98,9	10,90

Примечание: \* АцФ - ацетофенон

Проведенные нами исследования по влиянию пористой структуры АОА на степень конверсии метилфенилкарбинола и выход стирола показали следующее. Активность катализатора находится в антибатном отношении к удельной поверхности АОА (рисунок 1) - удельный выход стирола возрастает более чем в 2 раза по мере уменьшения  $S_{\text{уд}}$  с 330 до 170  $\text{м}^2/\text{г}$ .

Конверсия метилфенилкарбинола и выход стирола определяются объемом пор,

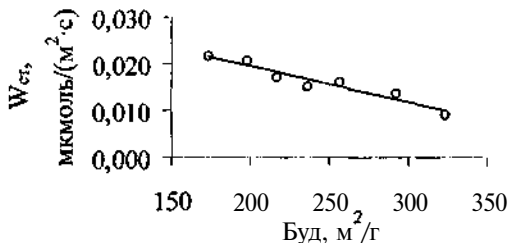


Рисунок 1. Влияние удельной поверхности АОА на скорость образования стирола в реакции дегидратации МФК.

распределенным в области диаметров от 100 до 250 А, величина которого должна составлять не менее 70 % от общего порометрического объема. С увеличением  $VIQ_0$  с 0,2 до 0,7  $\text{см}^3/\text{г}$  скорость образования стирола увеличивается с 7,75 до 10,90 мкмоль/г·с (рисунок 2). Конверсия МФК возрастает ~ 10 %

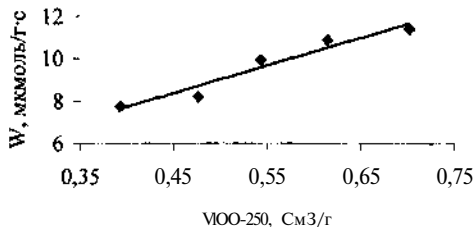


Рисунок 2. Влияние порометрического объема АОА в области диаметров 100-250А на скорость образования стирола в реакции дегидратации МФК.

Проанализированные зависимости активности катализаторов от положения максимумов распределения пор, позволили установить, что наиболее оптимальным для данного процесса является максимум распределения при диаметре 150 - 160 А (рисунок 3).

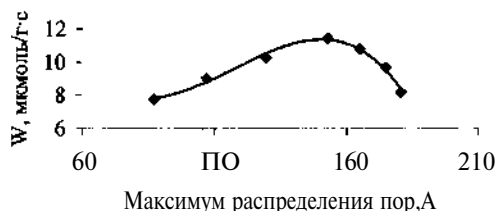


Рисунок 3. - Зависимость скорости образования стирола от положения максимума распределения объема пор.

Установленные закономерности подтверждены исследованием активности образца АОА НІ с максимумом распределения пор 141 А подвергнутого термической и гидротермальной обработкам (таблица 3).

Таблица 3. - Текстульные характеристики оксидов алюминия после гидротермальной и термической обработки.

Образец	SBЗТ, см <sup>3</sup> /Г	V <sub>10</sub> см <sup>3</sup> /Г	D <sub>ср</sub> А	W, мкмоль/ гс	Объем пор в области диаметров, А						Максимум распреде ния объема пор при диаметре, А 100-250А
					20-50		50-100		100-250		
					см <sup>3</sup> /Г	%	см <sup>3</sup> /Г	%	см <sup>3</sup> /Г	%	
НІ	197	0.768	155	10,9	0,031	4	0,123	16	0,614	80	141
НІго	178	0.660	149	11,7	0,013	2	0,119	18	0,528	80	160
НІго	159	0.740	187	9,8	0,015	2	0,096	13	0,651	88	174

После гидротермального модифицирования (НІго), вследствие смещения максимума в оптимальную область диаметров пор  $\sim 160$  А, конверсия МФК возрастает с 70 до 80 %, а скорость образования стирола увеличивается с 10.9 до 11.7 мкмоль/г·с. После термообработки (НІто), напротив, конверсия МФК уменьшается до 65 %, а скорость образования стирола снижается до 9.8 мкмоль/г·с, что обусловлено смещением максимума распределения пор за пределы оптимальной области диаметров до - 174 А (рисунок 4).

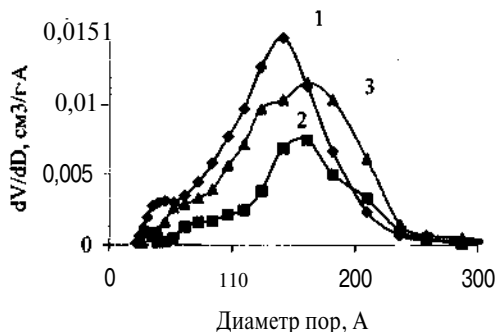


Рисунок 4. - Кривая распределения объема пор по диаметрам. 1 - исходный НІ; 2 - НІго; 3 - НІто

## 2. Кислотно-основные свойства

### 2.1 Определение оптимального спектра кислотности

Кислотно-основные свойства образцов исследовали методом ИК спектроскопии. Для определения бренстедовской (БЦ) кислотности анализировали спектры поглощения ОН-групп цеолита. Льюисовскую (ЛЦ) кислотность и основность (ОЦ) исследовали методом спектральных зондов. В качестве молекул зондов применяли монооксид углерода и дейтерохлороформ. Силу ЛЦ характеризовали теплотой адсорбции СО из уравнения:  $Q_{\text{co}} = 10.5 + 0.5 (v_{\text{co}} - 2143)$ , кДж/моль. Силу БЦ и ОЦ - в шкале протонного сродства (РА):  $\text{РА}_{\text{он}} = 1390 - 422 \lg(\Delta v_{\text{он}}^{\text{CO}} / \Delta v_{\text{сион}}^{\text{CO}})$ , кДж/моль. Концентрация центров определялась из интегральных интенсивностей полос поглощения в спектре адсорбированного зонда.

Наиболее вероятный механизм каталитической дегидратации подразумевает участие поверхностных парных фрагментов АОА - близко расположенных Льюисовских и основных центров. Поэтому, в первую очередь была исследована льюисовская кислотность и основные свойства АОА. Согласно ИК-спектроскопическим исследованиям приведенным в таблице 4, на поверхности катализатора идентифицируются один тип ЛЦ с  $Q_{\text{co}} = 33-35$  кДж/моль ( $v_{\text{co}} = 2188 - 2191 \text{ см}^{-1}$ ) и два типа ОЦ - сильные с  $\text{РА} = 900 - 915$  кДж/моль ( $v_{\text{cd}} = 2225-2218 \text{ см}^{-1}$ ) и слабые с  $\text{РА} = 817 - 880$  кДж/моль ( $v_{\text{cd}} = 2252 - 2245 \text{ см}^{-1}$ ).

Таблица 4. - Влияние силы и концентрации ЛЦ и ОЦ катализаторов на скорость образования стирола в реакции дегидратации МФК ( $T = 220^\circ\text{C}$ ,  $\tau = 4$  часа,  $V_{\text{об}} = 4 \text{ ч}^{-1}$ ).

Группа	Образец	Льюисовские кислотные			Основные центры				Wст, мкмоль/гс
		$v_{\text{co}}, \text{см}^{-1}$	$Q_{\text{co}}, \text{кДж/моль}$	$N_{\text{лц}}, \text{мкмоль/м}^2$	$v_{\text{cd}}, \text{см}^{-1}$	$\text{РА}, \text{кДж/моль}$	$N_{\text{он}}, \text{мкмоль/гс}$	$\Sigma N_{\text{он}}$	
А	Э80	2190	34	1,04	2225	900	1,36	3,30	7,7
					2250	820	1,94		
	Э20	2190	34	1,11	2220	910	1,23	2,57	10,7
Б	Д2	2191	34,5	1,17	2220	910	1,53	3,90	9,6
					2250	820	2,37		
	Д3	2192	35	1,25	2225	900	1,67	4,03	9,8
В	Д1	2188	33	1,46	2220	910	1,35	2,79	7,7
					2250	820	1,44		
	Н1	2189	33,5	1,47	2225	900	0,66	2,92	10,9
					2252	817	2,26		
	Э50м	2190	34	1,63	2225	900	0,63	1,15	10,9
Г	Д10*	2188	33	1,85	2220	910	1,91	4,26	5,8
					2245	850	2,35		
	НС-1	2190	34	2,14	2218	915	1,85	3,93	9,9
					2247	845	1,50		

Примечание: \*содержание  $\text{Na}_2\text{O} = 0.71\%$  масс, остальные образцы -  $0.02\%$  масс.

Как следует из таблицы, концентрация ЛЦ в образцах варьируется в широком диапазоне с 1.04 до 2.14 мкмоль/м<sup>2</sup>, а основных центров в сумме с 1.15 до 4.26 мкмоль/м<sup>2</sup>. Поэтому, с целью нахождения корреляций между активностью



катализаторов и количеством активных центров образцы АОА были объединены в группы с близкими концентрациями центров Льюиса. Из таблицы видно, что в отдельных группах образцов с ростом концентрации ЛЦ скорость образования стирола увеличивается. Установлено, что активность катализаторов при этом в значительной степени определяется концентрацией сильных ОЦ, оказывающих отрицательное влияние на выход стирола, а корреляций со слабыми ОЦ не отмечается. Поэтому льюисовская кислотность АОА несет в себе «потенциальную» активность катализаторов, реализуемую при минимальном содержании сильных ОЦ с оптимальным соотношением между  $[ЛЦ_{срел}]/[ОЦ_{пл}] = 2.5$  (рисунок 5).

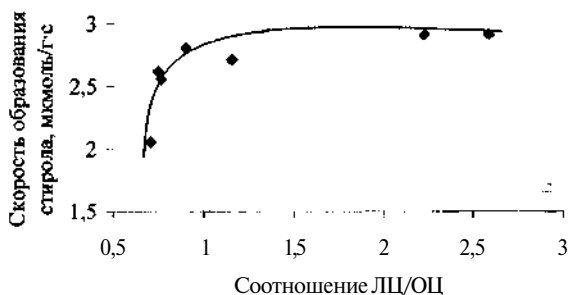


Рисунок 5. - Зависимость скорости образования стирола от соотношения концентраций ЛЦ ( $Q_{co} = 33 - 35$  кДж/моль) и ОЦ ( $PA^B = 910$  кДж/моль).

Мы считаем, что наиболее вероятным является мостиковый механизм протекания реакции с последовательным участием льюисовских и основных центров. Данный механизм предусматривает одновременную адсорбцию молекул спирта на двух или более ЛЦ<sub>срел</sub>, расположенных вблизи одного сильного ОЦ, и, следовательно, допускает определенное оптимальное соотношение между льюисовскими и основными центрами отмеченное в нашем случае.

Наличие оптимального соотношения обусловлено тем, что при повышенной концентрации сильных основных центров молекулы МФК вступают в реакцию дегидрирования с образованием побочного продукта - ацетофенона

В ИК-спектрах гидроксильного покрова образцов идентифицируют 5 полос поглощения с  $\nu_{OH} = 3580 - 3620$  см<sup>-1</sup>; 3690 см<sup>-1</sup>; 3730 см<sup>-1</sup>; 3770 см<sup>-1</sup>; 3800 см<sup>-1</sup>. Относительные интенсивности п.п. ОН-групп представлены в таблице 5.

Таблица 5 - ОН-группы катализаторов дегидратации.

Группа	Образец	$\nu$ (ОН), см <sup>-1</sup> ; интенсивность, относ. ед.					$W_{OH}$ мкмоль/г·ч
		3580-3620	3690	3730	3770	3800	
А	Э80	28,5	31,0	22,5	9,2	1,4	7,7
	Э20	19,3	21,8	20,7	11,5	2,4	10,7
Б	Д2	22,3	28,1	26,3	14,2	2,3	9,6
	Д3	31,3	35,3	23,0	14,9	2,7	9,8
В	Д1	21,6	23,3	23,0	12,1	2,6	7,7
	Н1	28,2	26,5	20,1	11,7	0,5	10,9
	Э50м	28,0	27,0	27,0	12,1	7,0	10,9
Г	Д10	8,7	18,1	23,0	15,6	2,0	5,8
	НС-1	25,8	27,4	21,0	11,8	1,5	9,9

Однако зависимостей между выходом стирола и интенсивностями наблюдаемых п.п. не обнаружено, что может быть обусловлено малой концентрацией ОН-групп на поверхности АОА.

## 2.2 Кисотно-основное модифицирование АОА

Получить требуемый спектр кислотности можно путем нанесения на АОА различных кислотных модификаторов. Нанесение солей металлов приводит к увеличению как дегидратирующей, так и в некоторых случаях гидрирующей активности катализатора (таблицы 6, 7), что видно на примере образцов  $Ni/H_2$  нитрат и  $Cr/H_2$  сульфат. Параметр Т характеризует образование стирола из примесей сырья.

Таблица 6. - Активность катализаторов обработанных солями металлов ( $T = 220^\circ C$ ,  $V_{об} = 5.2 \text{ ч}^{-1}$ , на 8 часу работы).

Образец	Модификатор	$W_{2\text{час}}$ , мкмоль/г·ч	$W_{8\text{час}}$ , мкмоль/г·ч	Селективность по стиролу, %	$\Delta W$ , мкмоль/г·с
$H_2$	-	4,3	3,0	100	1,3
$Zn/H_2$ фосфат1	$Zn_2P_2O_7$	3,8	2,5	100	1,3
$Zn/H_2$ фосфат2	$Zn_2P_2O_7$	6,3	3,9	100	2,4
$Zn/H_2$ фторсиликат	$ZnSiF_6$	4,6	3,6	100	1,0
$Zn/H_2$ нитрат	$Zn(NO_3)_2$	5,2	4,0	100	1,2
$Al/H_2$ нитрат	$Al(NO_3)_3$	5,7	3,0	100	2,7
$H_3$	-	4,3	3,3	100	1
$Ni/H_3$ нитрат	$Ni(NO_3)_2$	2,4	2,2	100	0,2
$Cr/H_3$ сульфат	$CrSO_4 \cdot 7H_2O$	6,6	3,9	90	2,7
$Ba/H_3$ нитрат	$Ba(NO_3)_2$	5,7	3,4	90	2,3
$Zn/H_3$ ацетат	$Zn(CH_3COO)_2$	4,5	4,0	90	0,5

Таблица 7. - Химический состав катализата для исходного катализатора и при его модифицировании  $Ni(NO_3)_2$  и  $CrSO_4 \cdot 7H_2O$ . ( $T=220^\circ C$ ,  $V_{об} = 5 \text{ ч}^{-1}$ ).

Час работы	Состав, % масс					Конверсия МФК, %	Т, %	W, мкмоль/ г·с
	$\Sigma C_2 - C_3$	Стирол	Ацф	МФК	$\Sigma C_{ar}$			
сырье	0,09	0,05	11,84	83,04	4,56	-	-	-
Исходный катализатор								
2	0,11	21,63	13,65	61,89	2,73	25,5	0	4,3
4	0,02	19,50	12,75	64,94	2,78	21,8	0	3,9
6	0,09	18,11	12,25	67,23	2,32	19,0	0	3,6
8	0,03	16,34	12,01	69,06	2,55	16,8	0	3,3
Модифицирован $Ni(NO_3)_2$								
2	0,05	12,12	10,25	74,93	2,65	9,8	4,01	2,4
4	0,02	10,12	11,87	75,44	2,56	9,2	3,01	2,0
6	0,02	10,71	11,36	75,64	1,36	8,9	3,31	2,1
8	0,03	11,32	12,29	74,56	1,81	10,2	2,84	2,2
Модифицирован $CrSO_4 \cdot 7H_2O$								
2	-	45,65	12,36	40,58	1,40	53,3	3,19	6,6
4	-	33,45	12,40	52,72	1,39	39,4	3,13	4,9
6	-	24,01	11,54	63,49	0,95	27,0	4,46	3,5
8	-	27,03	12,44	59,19	1,34	31,9	3,18	3,9

В исследованном ряду образцов наибольшей активностью обладают цинксодежащие катализаторы, полученные пропиткой нитратом, пирофосфатом и ацетатом цинка, для которых природная активность по сравнению с исходным образцом составила 1,0, 0,9 и 0,7 мкмоль/гс соответственно, что указывает на значительное влияние анионного остатка кислоты на скорость образования стирола. Для всех образцов модифицированных солями металлов характерна высокая скорость дезактивации, наименьшая скорость дезактивации (0,5 мкмоль/г-с) у образца модифицированного ацетатом цинка.

Было целесообразно определить влияние на активность АОА обработки растворами кислот различной природы. После модифицирования скорость образования стирола возросла (таблица 8). Несмотря на высокую активность на 2 часу работы, образцы быстро дезактивируются. Скорость дезактивации определяется природой кислоты. Высокая активность и наименьшая скорость дезактивации ( $AW = 0,8$  мкмоль/г-с) характерны для образцов обработанных уксусной кислотой.

Таблица 8. - Активность катализаторов обработанных кислотами ( $T = 220^{\circ}C$ ,  $V_{об} = 5,2 \text{ ч}^{-1}$ , на 8 часу работы).

Образец	Модификатор	Концентрация модификатора, % масс	$W_{2\text{час}}$ , мкмоль/г-ч	$W_{8\text{час}}$ , мкмоль/г-ч	Селективность по стиролу, %	$\Delta W$ , мкмоль/г-с
НЗ	-	-	4,3	3,3	100	1
НЗ <sub>борн</sub>	$H_3BO_3$	10	6,1	4,2	100	1,9
НЗ <sub>оале</sub>	$(COOH)_2$	10	6,5	5,2	90	1,3
НЗ <sub>лимон</sub>	$HOOC(ON)(COOH)_2$	10	8,0	5,4	90	2,6
НЗ <sub>мугал</sub>	$HCOOH$	10	7,1	5,4	90	1,7
НЗ <sub>олеа</sub>	$HF$	2	9,3	5,5	90	3,8
НЗ <sub>олеа2</sub>	$HF$	7,5	15,0	7,0	90	8,0
НЗ <sub>фторук</sub>	$CF_3COOH$	10	7,8	5,7	90	2,1
НЗ <sub>укс</sub>	$CH_3COOH$	10	9,4	8,6	100	0,8

В таблице 9 приведены кислотные свойства АОА модифицированного уксусной кислотой различной концентрации. При обработке катализатора ледяной уксусной кислотой (НЗ<sub>укс2</sub>) возрастает концентрация ЛЦ средней силы ( $Q_{co} = 34$  кДж/моль) с 1,93 до 2,83 мкмоль/м<sup>2</sup>, сила основных центров практически не меняется (сильные ОЦ с  $PA = 910$  кДж/моль до 900 кДж/моль, а слабые с 810 до 805 кДж/моль). Концентрация сильных основных центров уменьшается с 1,23 до 1,05 мкмоль/м<sup>2</sup>. В случае модифицирования 10% уксусной кислотой (НЗ<sub>укс1</sub>) концентрация и сила ЛЦ остаются практически неизменными (сила средних ЛЦ возросла с  $Q_{co} = 33,5$  до 34 кДж/моль), но концентрация сильных основных центров значительно снижается (с 1,23 до 0,15 мкмоль/м<sup>2</sup>), а слабых - возрастает (с 2,27 до 3,02 мкмоль/м<sup>2</sup>). Как показано в таблице 9, через 8 часов работы кислотно-основные свойства модифицированных уксусной кислотой становятся близки к свойствам исходного образца, что приводит к значительному снижению активности.

Таблица 9. - Кислотно-основные свойства образцов АОО обработанных уксусной кислотой. ( $V_{06} = 5.4 \text{ ч}^{-1}$ ,  $T = 220^\circ\text{C}$ , активность на 8 часу).

Образец	Типы центров										Wст, мкмоль /г·с	
	Льюисовские				Бренстедовские			Основные				
	ν (CO), см <sup>-1</sup>	Qco, кДж /моль	Число центров		ν (CO), см <sup>-1</sup>	Число центров		ν (CD), см <sup>-1</sup>	РА, кДж /моль	Число центров		
			мкмоль /г	мкмоль /м <sup>2</sup>		мкмоль /г	мкмоль /м <sup>2</sup>			мкмоль /г		мкмоль /м <sup>2</sup>
НЗ	2240	59	0,55	0,002	2159	202	0,886	2253 2220	810 910	517	2,27	3,87
	2203	40,5	32	0,14						280	1,23	
	2189	33,5	440	1,93						Σ 797	Σ 3,50	
	2177	27,5	160	0,70								
			Σ 633									
НЗ <sub>усл</sub>	2239	58,5	0,4	0,002	2158	196	0,916	2250 2225	820 900	646	3,02	8,97
	2203	40,5	24	0,11						33	0,15	
	2190	34	445	2,08						Σ 679	Σ 3,17	
	2177	27,5	100	0,467								
			Σ 569									
НЗ <sub>усл2</sub>	2239	58,5	0,45	0,002	2158	208	0,960	2254 2225	805 900	495	2,29	10,44
	2204	41	37	0,17						226	1,05	
	2190	34	612	2,83						Σ 721	Σ 3,34	
	2177	27,5	188	0,87								
			Σ 838									
НЗ <sub>усл1</sub> (отработ ал 8 часов)	2238	58	0,7	0,004	2157	204	1,025	2252 2220	815 910	530	2,66	8,71
	2202	40	38	0,19						215	1,08	
	2189	33,5	375	1,88						Σ 745	Σ 3,74	
	2176	27	105	0,53								
			Σ 519									

Более продолжительный эффект дают твердые кислоты, например цеолиты — кристаллические алюмосиликаты, которые в декатионированной форме представляют собой твердые кислоты и характеризуются наличием на их поверхности БЦ и ЛЦ различной силы. Спектр кислотности цеолита определяется его природой, силикатным модулем (отношением  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ), степенью декатионирования. Для цеолитов в Н-форме не характерно наличие большого числа ОЦ, следовательно, внесение в катализатор цеолита приведет к снижению основности образцов.

Как показали исследования, цеолитсодержащие образцы обладают высокой активностью, большей, чем при модифицировании кислотами. Наименьшей скоростью дезактивации имеют образцы, содержащие высококремнистые цеолиты (НМ, НЦВМ) (таблицы 9,10).

Они, по сравнению с исходным, обладали меньшей концентрацией основных центров всех типов. Содержание сильных ОЦ на катализаторе НЗ<sub>НМ</sub> практически не изменилось и осталось равным  $\sim 1.20$  мкмоль/м<sup>2</sup> как и у НЗ, в то время как у образца НЗ<sub>ЦМ</sub> — 0.63 мкмоль/м<sup>2</sup>. В случае слабых ОЦ наблюдается обратная картина, при увеличении содержания ионов натрия уменьшается концентрация ОЦ (с 1.30 до 0.52 мкмоль/м<sup>2</sup>).

Таблица 10. - Активность катализаторов, содержащих цеолиты ( $T = 220^{\circ}\text{C}$ ,  $V_{06} = 5.2 \text{ ч}^{-1}$ ).

Образец	Модификатор	Концентрация, % масс	Конверсия МФК, %	Селективность по стиролу, %	$W_{2\text{час}}$ , мкмоль/ г·с	$W_{8\text{час}}$ , мкмоль/ г·с	$\Delta W$ , мкмоль/ г·с
HЗ	-	-	17	100	4,30	3,30	1,00
HЗ <sub>НМ1</sub>	НМ	7	60	96	14,66	15,65	-0,99
HЗ <sub>НМ2</sub>	НМ	50	56	96	21,56	14,06	7,50
HЗ <sub>НЦВМ</sub>	НЦВМ	7	59	85	12,91	14,31	-1,40
HЗ <sub>НВ</sub>	НВ	7	71	92	23,08	17,39	5,69
HЗ <sub>NaY</sub>	NaY	7	50	92	13,86	12,03	1,83
HЗ <sub>HY</sub>	HY	7	36	92	10,14	9,17	0,97

Таблица 11. - Кислотно-основные свойства образцов АОА содержащих различные цеолиты. ( $V_{06} = 0.6 \text{ ч}^{-1}$ ,  $T = 240^{\circ}\text{C}$ , активность на 60 часу).

Образец	Типы центров										W <sub>60час</sub> , мкмоль/ г·с
	Льюисовские				Бренстедовские		Основные				
	ν (CO), см <sup>-1</sup>	Q <sub>ср</sub> , кДж/ моль	Число центров		ν (OH), см <sup>-1</sup>	вес.отн ед.	ν (CD), см <sup>-1</sup>	PA, кДж/ моль	Число центров		
мкмоль /г			мкмоль /м2	мкмоль /г					мкмоль /м2		
H3	2240	59	0,55	0,002	Не определялось		2253 2220	810 910	517	2,27	1,49
	2203	40,5	32	0,14					280	1,23	
	2189	33,5	440	1,93					Σ 797	Σ 3,50	
	2177	27,5	160	0,70							
			Σ 633	Σ 2,78							
H3 <sub>NaHM</sub> *	2201	39,5	11	0,04	3660	4,5	2251	819	153	0,52	1,79
	2186	32	373	1,28	3676	9,8	2237	910	274	0,93	
	2176	27	80	0,27	3731	11,4	2205	930	98	0,34	
			Σ 464	Σ 1,59	3772	7,5			Σ 525	0,86	
					3793	2,1					
H3 <sub>HM1</sub>	2201	39,5	12	0,04	3660	2	2250	820	370	1,30	2,93
	2187	32,5	307	1,08	3676	22,9	2223	905	122	0,43	
	2175	27,5	170	0,60	3731	19,2	2197	932	56	0,20	
			Σ 489	Σ 1,72	3772	8,7			Σ 548	1,93	
					3793	2,3					
H3 <sub>НЗ</sub>	2207	42,5	2,3	0,01	3660	2,5	2250	820	340	1,22	2,32
	2200	39	3,2	0,01	3676	25,1	2225	900	135	0,48	
	2189	33,5	292	1,05	3731	20,3	2199	930	57	0,20	
	2174	26	107	0,38	3772	10,1			Σ 532	1,91	
			Σ 404,5	Σ 1,45	3793	1,7					
Д2	2202	40	17	0,05	3660	3,3	2250	820	190	0,57	2,19
	2188	33	387	1,17	3676	19,7	2233	900	409	1,24	
	2177	27,5	67	0,20	3731	26	2199	931	127	0,38	
			Σ 471	Σ 1,42	3772	12,6			Σ 726	2,19	
					3793	2,4					

Примечание: \* содержание  $\text{Na}_2\text{O} = 0.97 \%$

Кислотно-основные свойства катализаторов содержащих НМ и НЭ оказались очень близкими (таблица 13). Образцы содержащие цеолит отличаются меньшим содержанием ЛЦ всех типов. В результате модифицирования в концентрации

основных центров всех типов уменьшилась, так концентрация сильных ОЦ с  $PA^B \approx 900$  кДж/моль с 1.23 до 0.45 мкмоль/м<sup>2</sup>, а слабых ОЦ с  $PA^B \approx 820$  кДж/моль с 2.27 до 1.30 мкмоль/м<sup>2</sup>.

Цеолитсодержащие образцы, по сравнению с исходным, обладали меньшей концентрацией основных центров всех типов. Содержание сильных ОЦ на катализаторе  $HZ_{NaIM}$  практически не изменилось и осталось равным  $\sim 1.20$  мкмоль/м<sup>2</sup> как и у  $HZ$ , в то время как у образца  $HZ_{HMI}$  - 0.63 мкмоль/м<sup>2</sup>. В случае слабых ОЦ наблюдается обратная картина, при увеличении содержания ионов натрия уменьшается концентрация ОЦ (с 1.30 до 0.52 мкмоль/м<sup>2</sup>). Содержание ОН-групп всех типов у образцов модифицированных морденитом и эрионитом практически не изменяется.

Кислотно-основные свойства катализаторов модифицированных цеолитами близки катализаторам, обработанным слабыми растворами уксусной кислоты (таблица 11), для которых наблюдается значительное снижение концентрации сильных ОЦ. В целом, введение цеолита в состав катализатора дегидратации сопровождается изменением спектра кислотно-основных свойств аналогичным при обработке растворами органических кислот - снижению концентрации основных центров, что в целом способствует росту активности образцов в реакции дегидратации МФК, при этом эффект обработки является устойчивым.

### 3. Влияние модифицирования солями металлов, кислотами и цеолитами на пористую структуру оксида алюминия

Обработка солями металлов и введение цеолитов не вызывают существенных изменений пористой структуры оксида алюминия. Изменение пористой структуры оксида алюминия при обработке растворами кислот, определяется концентрацией и природой кислоты, варьированием которых можно формировать заданную текстуру катализатора. При обработке образца  $HZ$  разбавленными растворами уксусной кислоты объем пор возрастает с 0.70 до 0.72 см<sup>3</sup>/г по мере увеличения концентрации кислоты с 10 до 50 %. При этом погружение в разбавленные растворы уксусной кислоты сопровождается некоторым (с 0.06 до 0.05 см<sup>3</sup>/г) уменьшением объема пор в области диаметров 20 - 50 Å, и увеличением порометрического объема в области 50-100 Å с 0.15 до 0.17 см<sup>3</sup>/г. Интенсивность максимума распределения пор в области 20 - 50 Å уменьшается в 1.5 раза с  $I = 0.0077$  см<sup>3</sup>/г·Å до  $I = 0.0051$  см<sup>3</sup>/г·Å, что связано с формированием небольшого количества основных солей алюминия, заполняющих наиболее тонкие поры. В ИК-спектрах модифицированных кислотами оксидов алюминия возрастает интенсивность полос поглощения с частотой 1380 и 1580 см<sup>-1</sup> характерные для карбоксилат-ионов.

### 4. Каталитические испытания модифицированных катализаторов дегидратации.

Наибольшей активностью и наименьшей скоростью дезактивации в 8 часовых экспериментах обладали катализаторы модифицированные высококремнистыми цеолитами и растворами уксусной кислоты, обладающие высокой концентрацией ЛЦс:  $Q_{CO} = 33 - 35$  кДж/моль или низкой концентрацией сильных ОЦ ( $PA^B = 900 - 910$  кДж/моль). Для определения динамики образования стирола, была определена активность этих образцов в условиях приближенных к заводским в течении 102 часов (таблица 12).

Таблица 12 - Изменение скорости образования стирола в процессе длительных испытаний образцов исходного, базового и модифицированного образцов ( $T = 240^{\circ}\text{C}$ ,  $V_{\text{об}} = 0.54 \text{ ч}^{-1}$ ).

Время	$W_{\text{ст}}, \text{мкмоль/г}\cdot\text{с}$						
	Д2	НЗ	НЗ <sub>укс1</sub>	НЗ <sub>укс2</sub>	НЗ <sub>НМ</sub>	НЗ <sub>НММ</sub>	НЗ <sub>НЗ</sub>
6	2,58	2,00	2,12	1,91	3,45	3,49	3,17
18	2,58	1,83	2,06	1,98	3,36	3,25	2,99
30	2,59	1,76	2,12	1,92	3,46	3,17	3,02
42	2,68	1,65	1,97	1,89	3,31	3,33	3,08
54	2,53	1,46	2,14	1,89	3,42	3,27	2,93
66	2,59	1,49	2,08	1,77	3,39	3,16	2,82
78	2,55	1,19	2,06	1,46	3,36	3,08	2,63
90	2,57	1,09	1,98	1,79	3,37	3,00	2,61
102	2,52	1,07	1,95	1,73	3,35	2,85	2,52

Испытания при  $240^{\circ}\text{C}$  показали, что увеличение концентрации ЛЦ средней силы при снижении концентрации сильных ОЦ способствует увеличению активности и уменьшению скорости дезактивации катализатора. Образцы обработанные уксусной кислотой при этой температуре не обладали высокой активностью. Скорость образования стирола на образцах модифицированных высококремнистыми цеолитами в 1.5 раза больше, чем на базовом образце Д2. Наименьшая скорость дезактивации у катализатора содержащего морденит, другие цеолитсодержащие катализаторы, не обладающие оптимальным спектром кислотности или необходимой устойчивостью, дезактивируются сильнее (таблица 14). 300 часовые сравнительные испытания (рисунок 6) образцов Д2 и НЗ<sub>НМ</sub> при температуре  $240^{\circ}\text{C}$  подтвердили большую активность образца НЗ<sub>НМ</sub> (на 294 часа работы  $W_{\text{НЗНМ}} = 3.12 \text{ мкмоль/г}\cdot\text{с}$ ,  $W_{\text{Д2}} = 2.21 \text{ мкмоль/г}\cdot\text{с}$ ) и меньшее снижение активности за 300 часов работы (на  $0.44 \text{ мкмоль/г}\cdot\text{с}$ , против  $0.48 \text{ мкмоль/г}\cdot\text{с}$  у образца Д2). Селективность процесса по стиrolу составила для обоих образцов в среднем 98%, концентрация ацетофенона и прочих компонентов в среднем была равна. Экстраполируя полученные данные можно предположить, что межрегенерационное время работы образца содержащего 7 % НМ составит около 600 часов, что сопоставимо с требованиями промышленности.

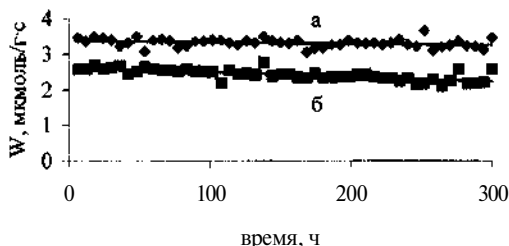


Рисунок 6. - Изменение активности базового Д2 и модифицированного морденитом НЗ<sub>НМ</sub> катализатора ( $T = 240^{\circ}\text{C}$ , объемная подача  $0.54 \text{ ч}^{-1}$ ). А) – НЗ<sub>НМ</sub>; б) – Д2.

Цеолиты могут разрушаться в гидротермальных условиях процесса дегидратации МФК, поэтому исследованы изменения, произошедшие в

катализаторе после 300 часов работы. Был проведен их рентгенофазовый анализ исходного и отработавшего 300 часов образцов НЗНМ<sup>II</sup> в сравнение полученных данных с эталонными дифрактограммами оксидов алюминия структуры  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  и НМ. Существенных изменений кристаллической структуры обнаружено не было, что позволяет считать образец НЗНМ<sup>II</sup> устойчивым в условиях процесса.

Проведенные исследования позволили получить катализатор дегидратации МФК, позволяющий снизить среднюю температуру реакции с 280 до 240 °С, при сохранении 98 - 100 % селективности по стиrolу. Разработаны технические условия, временный регламент на опытно-промышленную партию катализатора марки НКЮ-700. На ООО «Новокуйбышевский завод катализаторов» наработана опытно-промышленная партия катализатора в количестве 11т.

### Выводы

1. Установлено, что факторы ведущие к увеличению концентрации ЛЦ с  $Q_{\text{со}} = 33 - 35$  кДж/моль и снижению концентрации ОЦ с  $PA^B = 900 - 910$  кДж/моль, вне зависимости от способа модифицирования, способствуют увеличению скорости образования стиrolа. Определено оптимальное соотношение  $\frac{ЛЦ_{\text{сред}}}{ОЦ_{\text{сильн}}}$  более 2.5 при котором наблюдается максимальная скорость образования стиrolа. Показано, что концентрация сильных основных центров ( $PA^B = 910$  кДж/моль) свыше 1.3 мкмоль/м<sup>2</sup> приводит к протеканию побочной реакции дегидрирования МФК в ацетофенон.
2. Предложен мостиковый механизм реакции дегидратации 1-фенилэтанола (МФК) на поверхности  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  предусматривающий последовательное участие льюисовского кислотного центра средней силы и сильного основного центра в отщеплении воды и образовании стиrolа. Этот механизм объясняет оптимальное соотношение между ЛЦ и ОЦ, обусловленное протеканием процесса с участием двух и более льюисовских центров расположенных вблизи сильного основного центра.
3. Выявлена взаимосвязь между, текстурными характеристиками катализатора и скоростью образования стиrolа, определен оптимальный диаметр пор катализатора дегидратации метилфенилкарбинола (МФК) в стиrol, - 150 - 160 Å. Предложены методы позволяющие формировать у АОА оптимальные текстурные характеристики. Изменение пористой структуры оксида алюминия при обработке растворами кислот, определяются концентрацией и природой кислоты, варьированием которых можно формировать заданную текстуру катализатора.
4. Разработан высокоэффективный катализатор парофазной дегидратации МФК с оптимальной пористой структурой (радиус пор 155 Å,  $V_n = 0.47$  см<sup>3</sup>/г) и требуемой концентрацией кислотно-основных центров (соотношение  $\frac{ЛЦ_{\text{сред}}}{ОЦ_{\text{сильн}}}$  более 2.5), позволяющий снизить среднюю температуру реакции с 280 до 240 °С, при сохранении конверсии МФК и селективности по стиrolу достигающих 98 - 100 % по отношению к 1-фенилэтанолу (МФК).



**Основные результаты диссертационной работы изложены в публикациях:**

1. Ламберов А.А., Романова Р.Г., Егорова С.Р., Шмелев И.Г. Исследование каталитической активности электрохимически модифицированного цеолита ЦВМ. XXXVII Международная научная студенческая конференция. Новосибирский государственный университет. 12-16 апреля 1999.- Новосибирск. - 1999. - С. 101.
2. Ламберов А.А., Лиакумович А.Г., Романова Р.Г., Егорова С.Р., Шмелев И.Г. Метод модифицирования высококремнистого цеолита ЦВМ - активного компонента катализаторов ароматизации углеводородов. V Международная конференция по интенсификации нефтехимических процессов «Нефтехимия-99». - Из. АО «Нижнекамскнефтехим»-1999 - С. 7-9.
3. Романова Р.Г., Ламберов А.А., Гибадуллин И.Х., Шмелев И.Г., Сопин В.Ф. Использование электрохимических технологий для синтеза и модифицирования носителей и катализаторов. Тезисы докладов.ГУ Российской конференции с участием стран СНГ «Научные основы приготовления и технологии катализаторов».-29 августа-1 сентября 2000 г. - Sterlitaamak. - 2000. - С. 164-165.
4. Романова Р.Г., Ламберов А.А., Гибадуллин И.Х., Кириченко П.С, Шмелев И.Г. Изучение причин дезактивации катализатора дегидратации метилфенилкарбинола в стирол. Тезисы докладов.Ш Российской конференции с участием стран СНГ «Проблемы дезактивации катализаторов».-29 августа-1 сентября 2000 г. - Sterlitaamak. -2000.-С. 273.
5. Lamberov A.A., Shmelev I.G. Dehydraitng of phenylethyl alcohol on  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  of the Electric field. XV International Conference on Chemical Reactors. - June 5-8, 2001. - Helsinki, Finland. - 2001. - P. 41-42.
6. Ламберов А.А., Романова Р.Г., Шмелев И.Г., Сопин В.Ф. Влияние кислотного модифицирования на структуру и каталитическую активность оксида алюминия. // ЖПХ. - 2002. - Т.75, №3. - С. 407.
7. Romanova R.G., Lamberov A.A., Shmelev I.G. The influence of porous structure and acid-base properties of surface of catalyst on its activity in reaction of dehydration of a-phenylethanol. // Russian - Dutch Workshop "Catalysis for sustainable development". - June 22-25, 2002. - Novosibirsk. - 2002. - P.282.
8. Ламберов А.А., Романова Р.Г., Шмелев И.Г. Исследование механизма дегидратации альфа-фенилэтанола на поверхности оксида алюминия. Тезисы докладов VI Российской конференции «Механизмы каталитических реакций». - Октябрь 1-5, 2002. - Москва. - 2002. - С. 126-128.
9. Ламберов А.А., Романова Р.Г., Егорова С.Р., Шмелев И.Г., Левин О.В. Разработка эффективного катализатора дегидратации ароматических спиртов. Труды регионального научно-практического семинара РФФИ. «Пути коммерциализации фундаментальных исследований в области химии для отечественной промышленности». - Ноябрь 26-28. - Казань. - 2002. - С. 114-115.
10. Положительное решение о выдаче патента на изобретение № 2001133657/04(035670) МПК - 7 В 01 J 21/04, 29/03, 29/04, 29/18, 29/40, 29/50, 29/65 2002. Катализатор дегидратации ароматических спиртов. Ламберов А.А., Романова Р.Г., Егорова С.Р., Шмелев И.Г., Левин О.В., Голубев А.Б., Бусыгин В.М., Петухов А.А., Белокуров В.А., Зуев В.П., Васильев И.М., Заляев А.Г., Галимзянов Р.М. - Дата поступления заявки -10.12.2001- Б.И. - 2002.

11. Романова Р.Г., Ламберов А.А., Шмелев И.Г., Сопин В.Ф. Оптимизация значений показателей качества катализаторов дегидратации / Тезисы докладов поволжской конференции по аналитической химии. - Ноябрь 20-22. - Казань. - 2001. - С. 174.
12. Романова Р.Г., Ламберов А.А., Шмелев И.Г., Николаева С.Г., Сопин В.Ф. Стандартизация методов оценки состояния поверхности оксидных катализаторов при их дезактивации / Тезисы докладов поволжской конференции по аналитической химии. - Ноябрь 20-22. - Казань. - 2001. - С. 175.
13. Романова Р.Г., Ламберов А.А., Шмелев И.Г., Николаева С.Г., Сопин В.Ф. Повышение эффективности катализатора дегидратации метилфенилкарбинола путем направленного изменения его структурных характеристик // Вестник Казанского Государственного Технологического Университета. - 2001. - № 1. - С. 89-93.
14. Романова Р.Г., Ламберов А.А., Шмелев И.Г., Николаева С.Г., Сопин В.Ф., Шустов В.А. Оптимизация кристаллических структур промышленного гамма-оксида алюминия и количественный фазовый анализ его смеси с гидроксидами / Тезисы докладов «Кристаллогенезис и минералогия». — С.-Петербург. - 2001. --С. 320-321.
15. Шмелев И.Г., Ламберов А.А., Романова Р.Г. Влияние модифицирующих добавок на структуру и каталитическую активность катализатора дегидратации / Тезисы докладов III Всероссийской конференции молодых ученых. - Сентябрь 3-5. - Саратов. - 2001. - С. 69.
16. Ламберов А.А., Романова Р.Г., Гибадуллин И.Х., Шмелев И.Г. Влияние структурных характеристик активного оксида алюминия на его каталитическую активность в процессе дегидратации метилфенилкарбинола в стирол. // ЖПХ. - 2000. - Т.73, №11. - С. 1850.
17. Романова Р.Г., Ламберов А.А., Шмелев И.Г., Шустов В.А. Реальный фазовый состав промышленного оксида алюминия и количественный анализ его смеси с гидроксидами алюминия. // Заводская лаборатория диагностика материалов. - 2002.-Т. 68, №3.-С22.
18. Lamberov A.A., Romanova R.G., Shmelev I. G., Sitnikova E.Yu., Egorova S.R. The influence of porous structure and acid-base properties of active aluminium oxide on its catalytic activity in the dehydration of cc-phenilethanol // **Chemistry for sustainable development**. - 2003. - V. 11. - P. 149-154.

Соискатель

